

以废水样中重金属离子的分析为例对去公式化解析策略在配位滴定体系中的应用初探

豆祖琦*, 杨张弛

中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2024年4月26日; 录用日期: 2024年5月16日; 发布日期: 2024年5月24日

摘要

配位滴定法作为传统化学分析中四大滴定最重要的一类之一, 主要用于试样中金属离子含量的测定。考虑到EDTA的结构优势, 大部分的配位滴定体系均选用EDTA作为螯合剂。基于此, 本文以废水中重金属离子含量的检测为实际生产背景, 基于传统分析化学原理, 结合《分析化学 第二版》(邵利民编著)中所述的去公式化解析策略, 设定一较为复杂的配位滴定定量体系并对其作以相对精准的解析, 以此为例总结得到解决此类复杂问题的一般性去公式化解析方法, 并探讨上述方法思路的局限性与应用价值。

关键词

配位滴定, 废水样, 重金属离子, 去公式化

Preliminary Exploration of the Application of De-Formulaic Analysis Strategy in Coordination Titration System Using the Analysis of Heavy Metal Ions in Wastewater Samples as an Example

Zuqi Dou*, Zhangchi Yang

School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei Anhui

Received: Apr. 26th, 2024; accepted: May 16th, 2024; published: May 24th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 豆祖琦, 杨张弛. 以废水样中重金属离子的分析为例对去公式化解析策略在配位滴定体系中的应用初探[J]. 分析化学进展, 2024, 14(2): 106-116. DOI: 10.12677/aac.2024.142013

Abstract

As one of the four most important categories of titration in traditional chemical analysis, the coordination titration method is mainly used for the determination of metal ion content in test samples. Considering the structural advantages of EDTA, EDTA was used as a chelating agent in most of the coordination titration systems. Based on this, this paper takes the detection of heavy metal ions in wastewater as the actual production background, based on the traditional analytical chemistry principle, combined with the deformation analysis strategy described in the Analytical Chemistry in the second edition (Shao Limin, Ed.), sets a complex coordination titration quantitative system and makes a relatively accurate analysis, gets a general de-formularized analytical method for solving such complex problems, and discusses the limitations of the above method and application value.

Keywords

Coordination Titration, Waste Water Samples, Heavy Metal Ions, Deformation of Formula

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

中国共产党第二十次全国代表大会所作报告中指出：“大自然是人类赖以生存发展的基本条件。尊重自然、顺应自然、保护自然，是全面建设社会主义现代化国家的内在要求。必须牢固树立和践行绿水青山就是金山银山的理念，站在人与自然和谐共生的高度谋划发展。”近年来，随着我国的城市化和工业化水平有了进一步增长，人口密度也不断增加，经济发展的速度不断加快，同时也给水生生态环境造成了较大压力。受化学工业发展的影响，一些污水在排放时会携带不同含量的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 、 Mg^{2+} 等重金属离子。这些离子掺杂在环境水体中，经由水循环过程后很可能对人体健康带来严重危害。为了进一步加强对环境水质的分析和保护，对水体中的重金属离子进行检测和相应防治之举尤显必要。本文基于此背景下设定一具体且较为复杂的滴定分析体系，旨在探讨如何利用配位滴定原理借助去公式化解析策略，对复杂体系中目标离子含量实现精确分析，并总结这一解析策略在配位滴定体系中的一般性应用方法以及相关延伸问题。

2. 复杂滴定体系的构建与解析

2.1. 复杂定量解析体系的设定构想

基于环境背景，并结合分析化学课程所学内容，在设定一具体的定量解析体系时需要考虑到以下几个层面的问题和要求：

1) 被污染水体中往往存在多种重金属离子，因难以迅速分离去除，这就不可避免地对滴定体系引入了多种副反应，增大了对该体系定量解析的复杂度。考虑到工业生产中这种情况较为常见，故所设定的定量解析体系理应包含多种常见的重金属离子；

2) 为最大程度地实现利用 EDTA 配位剂准确滴定某一种目标重金属离子的目的，在实际操作中还需排除其他离子的干扰，特别是与目标离子的滴定突跃小区域非常接近的离子。为此，可向体系中引入有

效的沉淀剂(或离子), 通过沉淀反应尽力缓解上述干扰的不良影响;

3) 正如 2) 中所言, 实际操作中往往需引入其他试剂来实现准确滴定的目的, 但这很可能也同时给滴定体系增添了新的副反应, 其原因在于所引入试剂或离子有可能与原体系中存在的金属离子发生配位络合、酸碱交换等反应, 因此在设定滴定情景时需充分考虑诸如此类的可能性。

依据上述分析, 结合课本附表所列物理化学常数, 现对该定量解析体系大致设定如下:

从工业废水中抽样并作相关处理后得到含有 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 三者的混合溶液, 以一定浓度的 EDTA (为简化计算, 这里不妨认为 EDTA 和目标离子浓度相同) 滴定其中的 Zn^{2+} (选择 Zn^{2+} 为目标离子是由于与其他两种离子相比, Zn^{2+} 的定量解析方法更为有限), 并加入 NH_4I 作掩蔽剂, 在合理误差范围内可认为 Γ 与 Hg^{2+} 发生配位络合, 与 Ag^+ 发生沉淀反应, 且对目标离子 Zn^{2+} 无直接影响。

2.2. 复杂定量解析体系的分析与突破路径

与大多数分析化学课本所涉及的简单配位滴定体系相比, 本文所设定的体系在解析过程中有以下几个难点:

1) 涉及三种金属离子, 且从理论角度考虑均可与配位剂 EDTA 发生络合反应, 也即 EDTA 的副反应较多;

2) 体系中所引入的掩蔽剂 NH_4I (主要是 Γ) 既可与 Hg^{2+} 发生配位反应, 又可与 Ag^+ 发生沉淀反应, 两种干扰金属离子的副反应较多;

3) 值得关注的是, 若再考虑 Zn^{2+} 与 H_2O 的配位反应及 NH_4^+ 水解对 pH 等的影响, 将会进一步加大体系的解析难度, 同时也会降低本文所探讨原理和方法的实际应用价值, 因此在下述解析中忽略 Zn^{2+} 与 H_2O 的配位反应和 NH_4^+ 水解。

由于上述难点及多种干扰因素的局限, 在解析该体系时难以使用传统解析策略得到较为精确的结果。为此可采用《分析化学 第二版》(邵利民编著)中所述的去公式化解析策略, 具体求解过程如下所述。

2.3. 滴定体系的构建与解析

基于 2.1 中设定的框架, 查阅相关物理化学常数后对该问题涉及到的相关数据作以细化如下:

现从工业废水中抽样并作相关处理后得到 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 三者的混合溶液, 三者的分析浓度均为 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以同浓度的 EDTA 溶液滴定其中的 Zn^{2+} , 控制 $\text{pH} = 5.50$, 并加入 NH_4I 使得 $[\Gamma] = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。相关参数如下:

$$K_{\text{ZnY}} = 3.16 \times 10^{16}; K_{\text{AgY}} = 2.09 \times 10^7; K_{\text{HgY}} = 5.01 \times 10^{21}; \alpha_{\text{Y(H)}} \Big|_{\text{pH}=5.50} = 3.24 \times 10^5;$$

$$\text{Hg}^{2+}\text{-}\Gamma\text{配离子: } \beta_1 = 10^{12.87}; \beta_2 = 10^{23.82}; \beta_3 = 10^{27.60}; \beta_4 = 10^{29.83}; K_{\text{sp, AgI}} = 9.3 \times 10^{-7}.$$

依据上述设定, 对该滴定体系的解析较为复杂, 主要涉及到三种金属离子和 EDTA 各自的一个或多个反应。为得到精确解析的结果, 最关键的部分则是滴定过程等量关系式的建立, 据此可绘制出滴定曲线并计算滴定突跃。下基于去公式化解析策略对此复杂滴定体系作简明解析: [1]

分别用 V 和 V_{sp} 表示某一滴定时刻和化学计量点时加入 EDTA 溶液的体积, 并令: $R = \frac{V_{\text{ep}}}{V_{\text{sp}}}$

根据反应物浓度和滴定反应的化学计量关系可知: 被测物 Zn^{2+} 溶液的体积为 V_{sp} ;

当加入 $V \text{ mL}$ 滴定剂时, 溶液的总体积为 $(V + V_{\text{sp}})$, 各物质的分析浓度为:

$$c_{\text{Zn}} = c_{\text{Ag}} = c_{\text{Hg}} = \frac{0.020V_{\text{sp}}}{V + V_{\text{sp}}} = \frac{0.020}{R + 1}$$

$$c_{EDTA} = \frac{0.020V}{V + V_{sp}} = \frac{0.020R}{R+1}$$

基于上述条件, 可列出Zn、Ag、Hg以及EDTA的MBE式:

$$[ZnY] + [Zn] = c_{Zn} = \frac{0.020}{R+1} \quad (1)$$

$$[AgY] + [Ag] + [AgI_{(s)}] = c_{Ag} = \frac{0.020}{R+1} \quad (2)$$

$$[HgY] + [Hg] + [HgI] + [HgI_2] + [HgI_3] + [HgI_4] = c_{Hg} = \frac{0.020}{R+1} \quad (3)$$

$$[ZnY] + [AgY] + [HgY] + [Y''] = c_{EDTA} = \frac{0.020R}{R+1} \quad (4)$$

其中, $[AgI_{(s)}]$ 表示沉淀 AgI 的假想浓度, 仅用于建立等量关系; 以 $[Y'']$ 代替 $[Y]$ 是为了减小数值运算误差, 考虑到:

$$[Y''] = [Y] \cdot \alpha_{Y(H)} \quad (5)$$

可知 $[Y'']$ (加双撇号是为了区别于真实表观浓度) 数值远大于 $[Y]$, 故可以实现减小误差的预设目的。为消去(4)式中金属配离子项, 现用分布分数来替换 $[ZnY]$ 和 $[HgY]$, 应有:

$$[ZnY] = \frac{K''_{ZnY} [Y'']}{K''_{ZnY} [Y''] + 1} \cdot \frac{0.020}{R+1} \quad (6)$$

$$[HgY] = \frac{K''_{HgY} [Y'']}{K''_{HgY} [Y''] + \alpha_{Hg}} \cdot \frac{0.020}{R+1} \quad (7)$$

上式中加双撇号是为了区别于真实条件稳定常数, 且有:

$$K''_{ZnY} = \frac{K_{ZnY}}{\alpha_{Y(H)}} \quad (8)$$

$$K''_{HgY} = \frac{K_{HgY}}{\alpha_{Y(H)}} \quad (9)$$

$$\alpha_{Hg} = 1 + \beta_1 [I^-] + \beta_2 [I^-]^2 + \beta_3 [I^-]^3 + \beta_4 [I^-]^4 \quad (10)$$

再考虑通过建立平衡关系替换(4)式中 $[AgY]$ 。首先利用 $K_{sp, AgI}$ 建立等量关系, 即有:

$$K_{sp, AgI} = [Ag][I^-] \quad (11)$$

又有:

$$K''_{AgY} = \frac{[AgY]}{[Ag][Y'']} \quad (12)$$

联立(11) (12)可表示出 $[AgY]$, 得到:

$$[AgY] = K''_{AgY} [Y''] \cdot \frac{K_{sp, AgI}}{[I^-]} \quad (13)$$

类似(8) (9)式, 有:

$$K_{AgY}'' = \frac{K_{AgY}}{\alpha_{Y(H)}} \quad (14)$$

现已将(4)式中各金属配离子项替换, 将(6) (7) (13)式代入(4)式中得到:

$$\frac{K_{ZnY}'' [Y'']}{K_{ZnY}'' [Y''] + 1} \cdot \frac{0.020}{R+1} + K_{AgY}'' [Y''] \cdot \frac{K_{sp, AgI}}{[I^-]} + \frac{K_{HgY}'' [Y'']}{K_{HgY}'' [Y''] + \alpha_{Hg}} \cdot \frac{0.020}{R+1} + [Y''] = c_{EDTA} = \frac{0.020R}{R+1} \quad (15)$$

考虑 R 的定义式, 对上式作相应替换, 有:

$$\frac{K_{ZnY}'' [Y'']}{K_{ZnY}'' [Y''] + 1} \cdot \frac{0.020}{R+1} + K_{AgY}'' [Y''] \cdot \frac{K_{sp, AgI}}{[I^-]} + \frac{K_{HgY}'' [Y'']}{K_{HgY}'' [Y''] + \alpha_{Hg}} \cdot \frac{0.020}{R+1} + [Y''] = c_{EDTA} = \frac{0.020V}{V+V_{sp}} \quad (16)$$

2.4. 滴定曲线的绘制与准确滴定判别

由上述分析可知, V (某一滴定时刻加入EDTA溶液的体积)与 $[Y'']$ 之间的函数关系已经建立, 再考虑建立 $[Y'']$ 与 $[Zn]$ 之间的等量关系。为此, 可借助 Zn 的分布分数:

$$[Zn] = \frac{1}{K_{ZnY}'' [Y''] + 1} \cdot \frac{0.020V_{sp}}{V+V_{sp}} \quad (17)$$

至此, 绘制滴定曲线所需的等量关系式已全部得到。为同时得到可视化兼具高精度的结果, 可借助MATLAB程序实现滴定曲线的绘制(取 $V_{sp} = 20$ mL), 只需将(17)式代入(16)式中以消去中间变量 $[Y'']$, 得到包含 $[Zn]$ 与 V 的等式即可。相关代码参见附录。

得到的滴定曲线如图1所示。

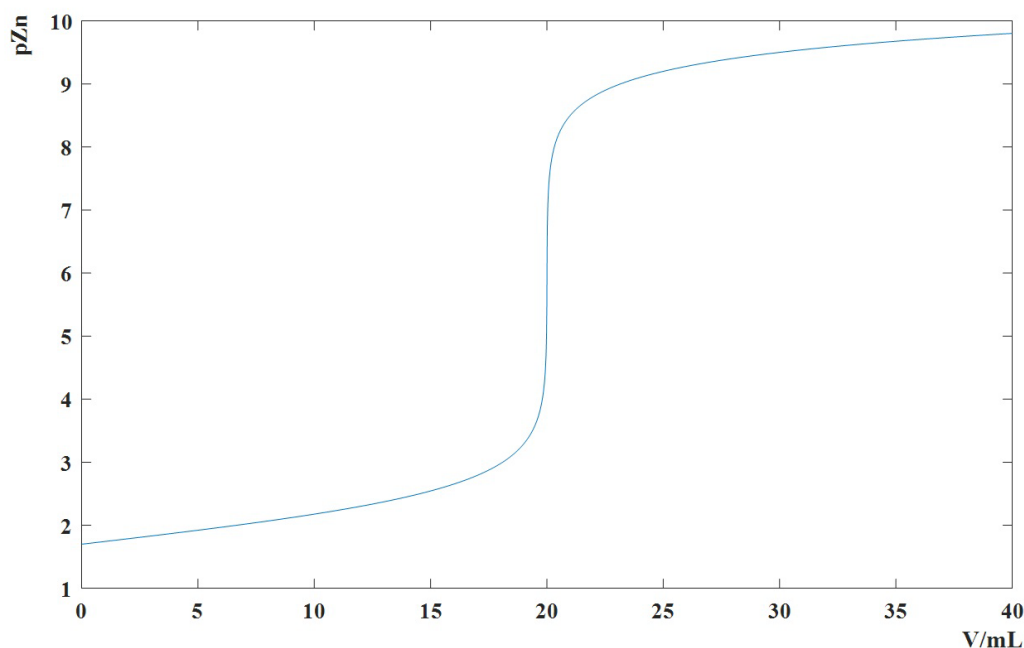


Figure 1. The pZn-V/mL curve of Zn^{2+} titration by EDTA

图 1. EDTA 滴定 Zn^{2+} 的 pZn-V/mL 曲线

为对该滴定体系进行准确滴定判别, 需获取 R 与 $[Zn]$ 的等量关系式, 可间接得到此关系。由上述分析可知, R 与 $[Y'']$ 之间的函数关系已经建立, 再考虑建立 $[Y'']$ 与 $[Zn]$ 之间的等量关系。为此, 可借助 Zn 的分

布分数: [1]

$$[Zn] = \frac{1}{K_{ZnY}'' [Y''] + 1} \cdot \frac{0.020}{R + 1} \quad (18)$$

至此, 计算滴定突跃所需的等量关系式已经全部得到。仍借助MATLAB程序辅助分析, 只需将(18)式代入(15)式中以消去中间变量 $[Y'']$, 得到包含 $[Zn]$ 与 R 的等式, 然后求解 $R = 0.999$ 和 $R = 1.001$ 对应的 $[Zn]$, 从而获得滴定突跃。值得一提的是, 使用MATLAB程序求解时, 不必写出这个方程, 以 $[Y'']$ 为中间变量, 即可快速完成输入。所用MATLAB代码参见附录。

代入相关数据可求得:

$$pZn_{R=0.999} = 4.99$$

$$pZn_{R=1.001} = 6.81$$

然后计算出滴定突跃:

$$|pZn_{R=0.999} - pZn_{R=1.001}| = 1.82$$

滴定突跃大于0.4, 因此可以实现准确滴定。

2.5. 传统解析方法的求解思路

本问题也可使用传统分析化学方法中的林邦公式近似求解, 但是需作一定的近似处理。具体求解思路如下: [1]

林邦公式的原始形式为:

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{c_{M,sp} K'_{MY}}} \times 100\% \quad (19)$$

$$c_{Zn,sp} \cdot K'_{ZnY} \geq \left(\frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{0.001} \right)^2 \quad (20)$$

$$c_{Zn,sp} = 0.010 \text{ mol/L} \quad (21)$$

因此问题的关键转化为求解上述体系下的 K'_{ZnY} 。由定义:

$$K'_{ZnY} = \frac{K_{ZnY}}{\alpha_{Zn} \alpha_Y} = \frac{K_{ZnY}}{1 \cdot (\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(Ag)} + \alpha_{Y(Hg)} - 2)} \quad (22)$$

上式中各系数可由以下各式求解:

$$\alpha_{Y(Ag)} = 1 + K_{AgY} [Ag^+] = 1 + K_{AgY} \cdot \frac{K_{sp, AgI}}{[I^-]} \quad (23)$$

$$\alpha_{Y(Hg)} = 1 + K_{HgY} [Hg^{2+}] \quad (24)$$

$$[HgY] + [Hg] + [HgI] + [HgI_2] + [HgI_3] + [HgI_4] = c_{Hg} = \frac{0.020}{R + 1} \quad (3)$$

$$c_{Hg} \approx c_{Hg,sp} = 0.010 \text{ mol/L} \quad (25)$$

据此, 联立(3) (21) (22) (23) (24) (25)并代入(20)式中验证发现: 该不等式在题述体系下成立。

也即: 由传统求解模式同样可以得到能够准确滴定 Zn^{2+} 的结论。

3. 结果与讨论

3.1. 实例分析结论与结果

3.1.1. 分析结论

上文选取一含有三种金属离子、涉及到配位平衡和沉淀溶解平衡等诸多反应的复杂体系为例进行解析, 以 Zn^{2+} 作为目标金属离子, 对滴定分析其含量和能否准确滴定判别分别进行计算讨论, 所得结论如下:

- 1) 在此体系下, 可以通过配位滴定原理利用 EDTA 对目标离子(Zn^{2+})的含量进行分析测算;
- 2) 因对 Zn^{2+} 的配位滴定曲线中滴定突跃大于 0.4, 故在本框架条件下可以实现对 Zn^{2+} 的准确滴定。

3.1.2. 成果与不足

本文以废水中重金属离子含量的分析为例, 基于传统分析化学原理, 结合《分析化学 第二版》(邵利民编著)中所述的去公式化解析策略, 对上文所述一较为复杂的配位滴定定量体系作了相对精准的解析, 主要取得了以下成果:

1) 摆脱了传统近似计算策略的桎梏, 从原理和思路对该定量滴定体系作以精准的解析, 更符合分析化学以“分析”为主的核心和本质;

2) 借助 MATLAB 程序较为精确地绘制了配位滴定曲线, 由曲线可以直观地判断能否准确滴定目标离子, 并由去公式化计算策略从理论上证明之;

3) 尽可能减小了解析过程中由于近似处理而产生的误差, 较复杂的计算均借助 MATLAB 代码实现; 在应用层面更为广阔、应用方式更为多样的具体生产生活中, 本文所述的定量解析方法具有更强的应用价值; 在响应我国加快生态文明建设进程的号召之下, 上述环境分析原理兼具实用性与现实意义。然而, 与许多理论分析方法一样, 文中所述方法原理在实际生产应用中存在着诸多的局限性, 具体而言, 可分为以下几个层面:

1) 成本问题: 经济方面的局限性在众多实际应用体系下成本问题都是一个不可忽略且难以规避的层面。具体而言, 实际工业或农业等含重金属离子的废水量往往是一个庞大的数字, 相应所需要的试剂用量也远高于实验室分析用量。以本文所述体系为例, 配位滴定体系中除过最常用的 EDTA 用量较大以外, 还可能多种掩蔽剂、沉淀剂等预处理试剂, 这就可能带来了数额不菲的成本预算, 为体系的解析造成了根本性的阻碍。

2) 复杂度问题: 本文所述体系相比各高等院校所用分析化学课本提及的配位滴定体系, 具有相当高的解析难度, 然而与工农业生产中的实际废水样相比, 仍已做了许多简化处理。具体而言, 上文体系中仅涉及目标金属离子与干扰金属离子和 EDTA 的配位平衡、金属离子和干扰配体的络合平衡、沉淀的溶解平衡等, 实际体系中可能还存在着不溶性物质、特殊金属离子、酸碱度等多种因素的干扰, 故从此角度上考虑, 上述解析策略的应用性被大大削弱;

3) 预处理及后处置等问题: 正如 2) 中所言, 欲将去公式化方法策略应用于实际体系中, 需考虑可能存在的各种干扰因素, 并对其进行预处理以保证配位滴定顺利进行, 这就对仪器、操作、成本等多方面施以更高的要求。除此之外, 在某些特殊体系中, 出于节约资源、保护环境等目的, 在完成主要滴定部分后还需对母液等进行相应的后处置, 这在无形中增加了实际应用的难度与挑战性。

3.2. 去公式化解析策略在配位滴定体系中的理论计算方法总结

3.2.1. 相关名词定义

分析化学对配位滴定体系的传统解析中需引入表观浓度、条件稳定常数等定义, 若利用去公式化策略进行解析, 为叙述方便, 需在此基础上定义几个新的概念:

1) 精确条件稳定常数: 作如下定义

$$K_{MY}'' = \frac{[MY]}{[M][Y'']} = \frac{K_{MY}}{\alpha_{Y(H)}}$$

以代替条件稳定常数, 加双撇号是为了区别于一般的条件稳定常数;

2) 精确表观浓度: 作如下定义:

$$[Y''] = [Y] \cdot \alpha_{Y(H)}$$

以代替表观浓度 $[Y]$, 减小数值运算误差; 加双撇号是为了区别于一般的表观浓度。

由此, 在解析过程中便不再出现 EDTA 的一般表观浓度和配合物的条件稳定常数。但对于逐级稳定常数 β_n 、金属离子和 EDTA 相应副反应系数 α 等广泛应用的物理量, 在去公式化解析策略中仍发挥着重要的建立等量关系作代换的作用。

3.2.2. 涉及多种金属离子配位滴定体系的去公式化解析策略

首先需根据已有信息确定出相关物质或离子的分析浓度和平衡浓度, 然后列出体系中各物质和离子(包括目标金属离子、干扰金属离子、EDTA、干扰配体等)的 MBE 式, 接着对式中量通过相应代换建立新的更为简明的等量关系式, 以减少未知量的个数, 最后分析求解即可。在上述分析步骤中, 作代换是最为核心的一步, 下列举出部分作代换的思考角度:

1) 对金属与 EDTA 形成配合物的平衡浓度 $[MY]$ 用经由精确条件稳定常数 K_{MY}'' 确定的分布分数作代换, 如:

$$[MY] = \frac{K_{MY}'' [Y'']}{K_{MY}'' [Y''] + \alpha_M} \cdot c_M$$

当金属离子在体系中不存在副反应时, 上述代换式中 $\alpha_M = 1$;

2) 对 EDTA 的平衡浓度 $[Y]$ 利用精确表观浓度 $[Y'']$ 的定义式作代换, 即:

$$[Y''] = [Y] \cdot \alpha_{Y(H)}$$

上式中, EDTA 的酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 在一定 pH 条件下为一已知量;

3) 对金属的平衡浓度 $[M]$ 用经由精确条件稳定常数 K_{MY}'' 确定的分布分数作代换, 如:

$$[M] = \frac{1}{K_{MY}'' [Y''] + \alpha_M} \cdot c_M$$

当金属离子在体系中不存在副反应时, 上述代换式中 $\alpha_M = 1$;

4) 存在干扰配体时, 对金属离子与干扰配体 L 形成配合物的平衡浓度 $[ML_n]$ 利用逐级稳定常数 β_n 作代换, 也即:

$$[ML_n] = \beta_n [M][L]^n$$

上式中, 逐级稳定常数 β_n 在一定配体条件下为一已知量;

5) 存在干扰配体时, 对金属离子的副反应系数 $\alpha_{M(L)}$ 利用逐级稳定常数 β 作代换, 也即:

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \cdots + \beta_n [L]^n$$

上式中, 逐级稳定常数 β_n 在一定配体条件下为一已知量;

6) 存在干扰金属离子 N 时, 对 EDTA 的副反应系数 $\alpha_{Y(N)}$ 利用其稳定常数 K_{NY} 作代换, 也即:

$$\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{N_1Y} [N_1] + K_{N_2Y} [N_2] + \cdots + K_{N_nY} [N_n]$$

上式中, 稳定常数 K_{NY} 在一定条件下为一已知量;

7) 涉及酸碱平衡时, 可对弱酸及所有酸根离子的加和式用代表酸根离子和其分布系数 δ 的关系式作代换, 例如:

$$[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] = \frac{[H_3A]}{\delta_{H_3A}} = \frac{[H_2A^-]}{\delta_{H_2A^-}} = \frac{[HA^{2-}]}{\delta_{HA^{2-}}} = \frac{[A^{3-}]}{\delta_{A^{3-}}}$$

8) 涉及沉淀溶解平衡时, 常利用沉淀的溶度积常数对其中的离子作代换, 这里不作赘述。

在实际情景下, 根据已知条件和信息可灵活处理, 这里仅举几例说明去公式化解析策略的核心步骤。

3.2.3. 利用去公式化解析策略进行配位平衡体系准确滴定判别

1) 先做预处理: 分别用 V 和 V_{sp} 表示滴定终点和化学计量点时加入 EDTA 的总体积, 并令 $R = \frac{V}{V_{sp}}$;

根据反应物浓度和滴定反应的计量关系, 容易知道被测物溶液的体积为 V_{sp} ; 终点时溶液的总体积等于 $(V + V_{sp})$;

2) 类似 3.2.3 方式作代换, 消去其中的 $[Y]_{ep}$ 或 $[Y']_{ep}$, 得到包含 $[M]_{ep}$ 或 $[M']_{ep}$ 和 R 的方程;

3) 分别代入 $R_1 = 0.999$ 和 $R_2 = 1.001$, 得到相应 $[M]_1$ 和 $[M]_2$, 进而计算 $\Delta pM'$ (若大于 0.4 则可以准确滴定) [1]。

3.3. 去公式化解析策略在生产生活中应用举例

结合本文所述原理并查阅相关资料可知, 该方法策略可用于众多体系中并取得较精准的结果, 具体有如下几类:

1) 配位滴定原理应用于多体系下金 $[Y'']$ 属离子含量检测: 配位滴定法作为传统化学分析中四大滴定最重要的一类之一, 主要用于样品溶液中金属离子含量的测定。由于 EDTA 的结构优势(EDTA 可与几乎所有金属离子发生配位反应生成非常稳定的螯合物结构), 大部分的配位滴定体系均选用 EDTA 作为螯合剂或滴定剂。基于此, 可将配位滴定原理应用于生产生活中的多个领域, 例如: 自来水硬度的测定、土壤样品中重金属离子含量的测定、化学需氧量的分析等;

2) 去公式化解析策略应用于多环境下化学分析与测量: 从上文所述分析思路不难看出去公式化解析策略的优势与便捷。因此, 只需把握住各个化学环境中的守恒思想, 便能将该解析策略推广延伸, 例如: 酸碱平衡体系下利用电荷守恒(CBE)式结合分布分数、氧化还原平衡体系下结合能斯特方程、沉淀平衡体系下结合溶度积常数及物料守恒(MBE)式等即可实现去公式化解析的目的;

3) MATLAB 等数据分析软件应用于多领域计算化学: 除过去公式化解析策略, 本文所述分析方法中另一大亮点是 MATLAB 程序的有效应用。在包含化学与材料科学的众多研究领域, MATLAB 等数据分析软件可高效应用于数据处理、数值计算和模拟实验等方向, 可提供丰富的工具和相关函数以及各种数值计算方法和算法, 非常便捷地实现对科学计算中复杂问题的求解, 可作为计算化学中的一种方便高效的辅助工具。

3.4. 废水样处理方法的拓展延伸

3.4.1. 分光光度法测废水样中全铁含量

1) 方法原理: 废水样中铁含量超标将会严重影响水的色、嗅、味等感官性状, 还会对废水生化处理构筑物中的微生物有较强的致死作用, 对人体的健康造成直接或间接的危害。分光光度法是测算废水样中全铁含量的一种精确度较高的仪器分析方法, 常选用邻二氮菲作为测定过程中铁的显色剂, 它是测定

Fe(II)的高灵敏度高选择性试剂。具体而言,在pH约2~9的范围内,溶液中的 Fe^{2+} 可与邻二氮菲反应生成一种极稳定的橘红色配合物,如图2所示:

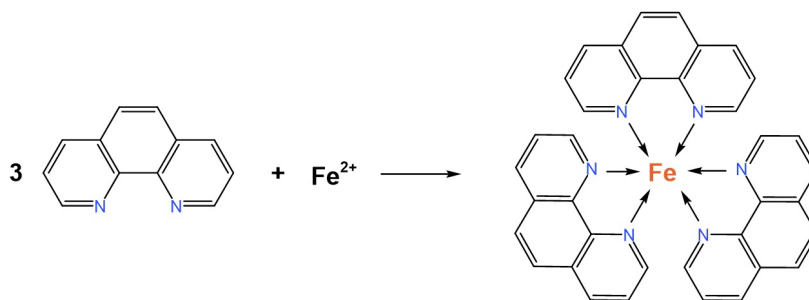


Figure 2. Reaction of Fe^{2+} with phenanthroline
图 2. Fe^{2+} 与邻二氮菲的反应式

其 $\lg K_{\text{稳}} = 21.3(20^\circ\text{C})$, 在 510 nm 波长下有最大吸收峰, 相应摩尔吸光系数为 $\varepsilon = 1.1 \times 10^4$ 。

2) 简要步骤与测算方法: 为得到更为精确的测量结果, 实际操作中往往采用条件实验并控制单因素变量。为此可先用盐酸羟胺将试样溶液中的 Fe^{3+} 全部还原为 Fe^{2+} (前者也可与邻二氮菲发生配位络合反应, 但生成的配合物稳定性及相应吸光度曲线精度、测算灵敏度等均不如后者; 除此之外, 由于 Fe^{3+} 完全沉淀的 pH 较低, 不利于对溶液 pH 的控制), 后待二者充分反应后通过分光光度计测算溶液吸光度 A, 并与事先测绘好的吸光度 - 铁含量标准曲线相比较从而确定试样中全铁含量[2]。

3.4.2. 重铬酸钾法测废水样中化学需氧量 COD

1) **方法原理:** 化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, 简称COD), 是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量, 结果折算成氧的量(以mg/L计), 其反映了水中受还原性物质污染的程度。高锰酸钾、重铬酸钾等强氧化剂常用于测定废水样的COD, 由于这类水中含有许多结构复杂的有机物, 用高锰酸钾难以充分氧化且不易控制反应条件, 因此往往选用氧化效果更好的重铬酸钾作氧化剂, 并以硫酸亚铁铵作标准溶液通过滴定的分析方法测定COD。

2) **简要步骤与测算方法:** 对废水样作预处理(主要是去除不溶性杂质、酸化、排除可能具有氯化物的干扰等)后加入一定量重铬酸钾溶液, 在 Ag_2SO_4 催化下加热回流2 h, 充分反应并冷却后加入2~3滴亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由黄色到绿蓝色最终变为红蓝色为终点, 记录消耗标准液的用量为 V_1 ; 做空白实验(即以等量蒸馏水代替废水样重复上述步骤), 记录消耗标准液的用量为 V_0 。根据化学反应计量关系, 可根据下式计算COD:

$$\text{COD}|_{\text{cr}} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot cM_{\text{O}_2} \cdot 100}{V_2} \text{ (mg/L)}$$

上式中, c 为硫酸亚铁铵标准溶液的浓度(mol/L); V_0 为空白消耗标准液的体积(mL); V_1 为废水样消耗标准液的体积(mL); V_2 为水样体积[3] [4]。

参考文献

- [1] 邵利民. 分析化学[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2020.
- [2] 金谷, 姚奇志, 江万权, 等. 分析化学实验[M]. 第2版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2020.
- [3] 赵冉, 宋爱君, 丛明琦, 等. 秦皇岛近岸海域重金属离子含量监测分析[J]. 云南化工, 2019, 46(6): 77-79.
- [4] 张梦娇, 冯朝岭, 刘小标, 等. 重金属离子检测方法研究进展[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(9): 3404-3413.

附录

1. 滴定曲线绘制 MATLAB 原代码

```
K1=3.16e11/3.24;
K2=2.09e2/3.24;
K3=5.01e16/3.24;
Ksp=9.3e-17;
a=7.16e25;
%各金属离子在 pH=5.5 的条件稳定常数
VLowerlimit=0;
VUpperlimit=40;
Y=[linspace(0,1e-10,10000) linspace(1e-10,1e-8,10000) linspace(1e-8,1e-6,10000) l inspace(1e-6,1e-3,10000)
linspace(1e-3,1e-2,10000)];
aux1=K1*Y./(K1*Y+1);
aux2=K2*Y./(K2*Y+a);
aux3=K3*Y*Ksp./0.1;
V=(0.4*aux1+0.4*aux2+20*aux3+20*Y)/(0.02-aux3-Y);
pZn=-log10(0.4/(V+20)/(K1*Y+1));
Filter=find((V>VLowerlimit)&(V<VUpperlimit));
figure;plot(V(Filter),pZn(Filter));
```

2. 滴定突跃计算 MATLAB 原代码

```
K1=3.16e11/3.24;
K2=2.09e2/3.24;
K3=5.01e16/3.24;
Ksp=9.3e-17;
a=7.16e25;
%各金属离子在 pH=5.5 的条件稳定常数
VLowerlimit=0;
VUpperlimit=40;
Y=[linspace(0,1e-10,10000) linspace(1e-10,1e-8,10000) linspace(1e-8,1e-6,10000) linspace(1e-6,1e-3,10000)
linspace(1e-3,1e-2,10000)];
aux1=K1*Y./(K1*Y+1);
aux2=K2*Y./(K2*Y+a);
aux3=K3*Y*Ksp./0.1;
V=(0.4*aux1+0.4*aux2+20*aux3+20*Y)/(0.02-aux3-Y);
pZn=-log10(0.4/(V+20)/(K1*Y+1));
Filter=find((V>VLowerlimit)&(V<VUpperlimit));
figure;plot(V(Filter),pZn(Filter));
[Minimum,Position]=min(abs(V-19.98));pZnJump1_Lower=pZn(Position);
[Minimum,Position]=min(abs(V-20.02));pZnJump2_Upper=pZn(Position);
```